

## ⑯ 公開特許公報 (A) 昭61-130307

⑯ Int. Cl. 1  
C 08 F 8/38識別記号 行内整理番号  
7167-4J

⑯ 公開 昭和61年(1986)6月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

④ 発明の名称 クロルスルホン化ポリオレフィンの回収方法

⑯ 特願 昭59-252012

⑯ 出願 昭59(1984)11月30日

⑦ 発明者 竹田 照夫 新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地 電気化学工業株式会社青海工場内

⑦ 発明者 山田 光矩 新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地 電気化学工業株式会社青海工場内

⑦ 出願人 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

## 明細書

## 1. 発明の名称

クロルスルホン化ポリオレフィンの回収方法

## 2. 特許請求の範囲

クロルスルホン化ポリオレフィン溶液から脱揮機能を有する押出機によりクロルスルホン化ポリオレフィンを回収する際、ポリマー100重量部に対して少なくとも0.005重量部の粉末状無機物を存在させることを特徴とするクロルスルホン化ポリオレフィンの回収方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明はクロルスルホン化ポリオレフィンの製造に關し、更に詳しくはクロルスルホン化ポリオレフィンの溶液からポリマー分を回収し固型のゴムを製造するいわゆる乾燥方法に関する。(従来の技術)

クロルスルホン化ポリオレフィンの溶液からポリマー分を回収し固型のポリマーを得る方法

として從来からドラムドライヤーによる脱溶媒の方法(例えば、U.S.P. 2,923,979)がある。又近年は押出機を利用した効率的な新技術が開発されている(例えば特開昭57-123201)。(発明が解決しようとする問題点)

クロルスルホン化ポリオレフィンの回収方法として押出機による方法は効率的であるが反面、最適運転条件の範囲が比較的狭く、原料の種類、運転条件によつては回収したポリマー中の残存溶媒量が多くなつてしまつ場合が生ずる。残存溶媒量を減少させるため低能力で操業したりあるいは又、物性低下を伴う条件で操業を要求される場合があり問題であつた。

## (問題点を解決しようとする手段)

本発明者はかかる問題点を解消し容易に残存溶媒量を減少させる方法について探求した結果、クロルスルホン化ポリオレフィン溶液から脱揮機能を有する押出機によりクロルスルホン化ポリオレフィンを回収する際、ポリマー100重量部に対して少なくとも0.005重量部の粉末状

無機物を存在させることにより、能力低下、物性低下を抑制し効率よく残存溶媒量を減少させることが可能となることを見出し本発明に至つた。

本明細書でいうクロルスルホン化ポリオレフィン溶液とはクロルスルホン化ポリオレフィンと揮発性の有機溶剤とを含んでなる溶液であり、揮発性の有機溶剤とは四塩化炭素、トリクロロメタン、ジクロロメタン、四フッ化メタンベンゼン等である。該溶液は通常の場合、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ベンテン等のオレフィンを常法により重合して得られたホモポリマー又はコポリマーであるいわゆるポリオレフィンを該有機溶剤を溶媒として溶解した後、クロルスルホン化反応を行いクロルスルホン化ポリオレフィン溶液とし必要により濃縮したりあるいは又安定剤としてオクタデシル3-(3,5-ジターシヤリブチル-4-ヒドロキシフェニル)-ブロビネート、ペンタエリスリチルテトラキス[3-(3,5-ジターシヤリブチル

ポリマー分100重量部に対して少なくとも0.005重量部の添加で好ましい効果がみられる。又添加量の上限はもちいる粉末の種類、粒子の大きさ等により異なるため明確ではないが、ポリマー分100重量部に対して0.5~5重量部程度で改良効果が飽和する場合が多い。

本発明で使用する脱揮機能を有する押出機とは押出機内で揮発して発生する溶媒等の蒸気を系外に排出させるためのベント機機をもつた押出機(エクストルーダー)であり、原材料の供給、攪拌、混合、混練、排気、乾燥ゴムの押出等の機能を有する。通常ベースとなる押出機に必要によりバレル等に開口部を設け補助的なポンプ類等を用いて物質の出入れをさせたり、スクリューの一部を送り効果の異なる型式としたりして攪拌、混合、混練、表面更新、圧シール等の機能を付備させることが出来る。

#### (作用)

クロルスルホン化ポリオレフィン溶液から押出機を使用してポリマーを回収し固型のポリマ

テル-4-ヒドロキシフェニル)ブロビオネット、2,6-ジターシヤリブチル-4メチルフェノール、等のフェノール系化合物、ビスフェノールAのグリシンジルエーテル型等のエボキシ化合物、ジブチルチンマレート、ジブチルチンラウレート等のスズ系化合物等を添加して得られる。

本明細書でいう粉末状無機物とは金属酸化物、金属の塩類、セラミック等の粉末でありゴムの特性を低下させない物質が好ましく具体的な例としては、マグネシウム、チタン、鉛、ケイ素等の金属酸化物、マグネシウム、カルシウム、バリウム等の金属の炭酸塩又は硫酸塩、クレー、タルク、蛭石等の天然物、レンガ粉末がある。これらの粉末の粒子の大きさは小さいほど添加量当りの効果が大きい。粒子の大きさの上限は特に限定できるものではないが通常100メッシュ以下、好ましくは300メッシュ以下である。これらの粉末状無機物の添加量は微量の添加でも残存溶媒の減少効果がみられるが通常は、

一とする際、ポリマーに無機物を分散させると熱容量、熱伝導性が改良され、局部的を高温部分の発生を防止すると共に熱が有効に作用する。これらの作用によりポリマーの劣化を抑制し効率よく脱溶媒が進行するものといえる。

又添加物に同伴される空気等が乾燥時に膨張しポリマーを発泡させ表面更新、比表面積増大による脱揮促進効果もありうる。

#### (実施例)

1) 実施例、比較例には図-1に概念図で示した装置を使用して固型ゴムを得た。

図中、1の押出機はセルフクリーニング性を有する二軸同方向回転の3ベント型式の押出機でL/Dは約4.1である。

図中、13, 14, 15, の各領域は内圧的にはそれぞれ独立し14, 15の気相部は減圧下にある。

二軸押出機の先端に図中、2で示すL/D約5の単軸の押出機が接続され内部の気相部は図中15の領域に通じている。

2) 原料のクロルスルホン化ポリオレフィン溶液は以下の方法で得た。

グラスライニング製の反応缶に密度 0.957 ± 0.002 g/cm<sup>3</sup>、メルトイソチクス 6.7 ± 0.2 のポリエチレン 100 重量部に対して 900 重量部の四塩化炭素を仕込み加圧後 100°C でポリエチレンを溶解しビリジン 0.005 ± 0.001 重量部を添加後 0.2% の α, α'-アゾビスイソブチロニトリルの四塩化炭素を触媒として 22 重量部の塩化スルフリルを 4 時間に渡りほぼ等速で添加しポリエチレンと反応させてから窒素ガスを吹込み脱ガスを行いポリマー含有率が 13.5 ~ 14.2% のクロルスルホン化ポリオレフィン溶液を得た。このポリマー中の硫黄と塩素の含有量はそれぞれ 1.08 ~ 1.35%、35.1 ~ 35.4% の範囲であつた。この溶液に表-1 に示す添加剤を加えた後フラシュー濃縮を行いポリマー一分が約 20 ~ 60% のポリマー溶液とした。

固形ポリマーの回収は以下の方法で行つた。

このポリマーの加熱減量は 0.40% であり実施例-1 より劣つたものであつた。

#### 比較例-2

押出機の条件を変更したほかは比較例-1 と同一の方法で加熱減量 0.23% のポリマーを得た。

このポリマーは、強い酸性臭を伴い、茶褐色系の着色がみられ、実施例-1 のものと比べ変質が大きいものであつた。

#### 実施例-2

ポリマー中の硫黄と塩素との含有量がそれぞれ 1.08%、35.1% であるゴム溶液をもちい、ポリマー一分 100 重量部に対して平均粒径 1.74 μm の炭酸カルシウム 1.5 重量部を添加した後ポリマーを回収した。このポリマーの加熱減量は 0.18% であつた。

#### 比較例-3

炭酸カルシウムを除いたほかは実施例-2 とほぼ同一条件で操作しポリマーを回収した。このポリマーの加熱減量は 0.31% であり

二軸押出機のバレル温度を 100 ~ 170°C、ペント内圧を 200 ~ 10 Terr の減圧单軸押出機のバレル温度を 40 ~ 60°C の範囲で操作し表-1 に示したポリマーを得た。回収ポリマーの残存溶媒量は下記の測定で近似し評価した。回収ゴムを約 1 mm の粒状に細断し 110°C × 1 時間の加熱減量を測定した。

#### 実施例-1

ポリマー中の硫黄と塩素との含有量がそれぞれ 1.18%、35.2% であるポリマー溶液をもちい、ポリマー一分 100 重量部に対して平均粒径 0.37 μm のルチル型の酸化チタン 0.5 重量部を添加し表-1 に示す押出機条件でポリマーを回収した。

得られたポリマーの加熱減量を測定したところ、0.21% でありポリマーの色調も変化が少なく均一なものであつた。

#### 比較例-1

酸化チタンを除いたほかは実施例-1 とほぼ同一条件で操作しポリマーを回収した。

実施例-2 のものより劣るものであつた。

#### 実施例-3

ポリマー中の硫黄と塩素との含有量がそれぞれ 1.35%、35.4% とあるポリマー溶液をもちいポリマー一分 100 重量部に対して軽石粉 (32 μm 以下) を 0.2 重量部添加し加熱減量 0.28% のポリマーを回収した。

#### 実施例-4

実施例-3 の軽石粉 0.2 重量部をレンガ粉 (32 μm 以下) 0.01 重量部としたほかは、実施例-3 とほぼ同一条件で操作し加熱減量 0.41% であるポリマーを回収した。

#### 比較例-4

添加剤を除いたほかは、実施例-3 とほぼ同一条件で操作しポリマーを回収した。

このポリマーの加熱減量は 0.64% であり実施例-3, 4 より劣つたものであつた。

#### (発明の効果)

本発明による方法は回収して得られる乾燥ゴムに変質が少なく容易にポリマー中の残存溶媒

量を減少させる事ができる。又、酸化チタン等の微量添加は回収ポリマーの色調をコントロールする作用もありポリマーの外観を均一化させる効果をも兼ねそなえる。

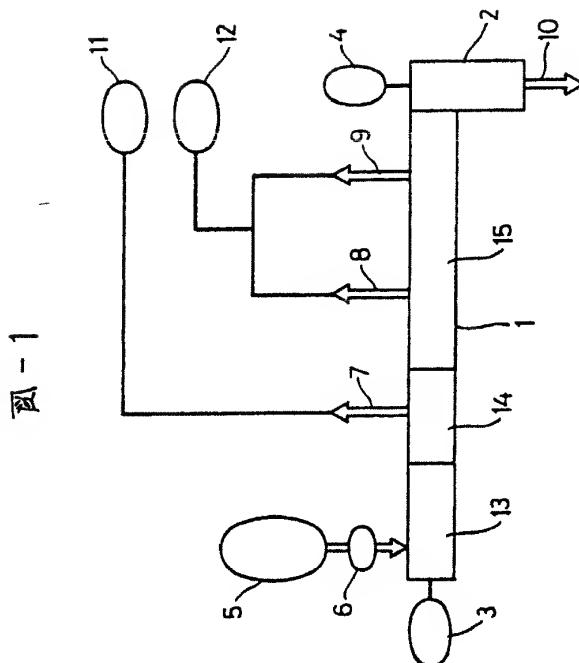
表 - 1

		実施例-1	比較例-1	比較例-2	実施例-2	比較例-3	実施例-3	実施例-4	比較例-4
原料ポリマー	ポリマー含有量 濃縮前(%)	14.2		13.5		13.8			
	濃縮後(%)	45.8	46.6		57.6	56.9	21.4	24.0	22.7
	種類	酸化チタン	-		炭酸カルシウム	-	蛭石粉	レンガ粉	-
	添加量 ポリマー100重量部に対する(部)	0.5	-		1.5	-	0.2	0.01	-
押出機条件	バーレル温度 (℃)	図中 13の領域	130~150	155~170	130~160	140~165			
	14	100~120	140~160	100~120	110~120				
	15	100~110	140	100~110	100~110				
	内圧 Torr	図中 14の領域	250~300	200	200~300	200			
回収ゴム	加熱減量(%)	0.21	0.40	0.23	0.18	0.31	0.28	0.41	0.64
	色調臭い等	色調が均一である。		強い酸性臭を伴う。					

## 4. 図面の簡単な説明

図-1は本発明の方法を実施するのに用いる押出機の1例を示す概念図である。

1…二軸方向回転押出機、2…単軸押出機、3…電動機、4…電動機、5…原料槽、6…原料供給ポンプ、7…脱揮ベント、8…脱揮ベント、9…脱揮ベント、10…乾燥ゴム、11…溶媒回収系(真空源を含む)、12…溶媒回収系(真空源を含む)、13…加熱領域、14…ベント領域-1、15…ベント領域-2。



特許出願人 電気化学工業株式会社

## 手 続 補 正 書

昭和60年 1月17日

特許庁長官 志賀 学 殿

## 1 事件の表示

昭和59年特許願第252012号

## 2 発明の名称

クロルスルホン化ポリオレフィンの回収方法

## 3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

名称 (329)電気化学工業株式会社

代表者 篠原 晃



## 4 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 5 補正の内容

(1) 明細書第3頁第9行の「ジククロメタン、四フッ化メタンベン」を「ジクロロメタン、四フッ化メタンベン」と訂正する

- (2) 明細書第5頁第9行の「ベント機器」を「ベント機能」と訂正する。
- (3) 明細書第5頁第14行の「使って」を「用いて」と訂正する。
- (4) 明細書第6頁第12行の「セルフクリーニング性」を「セルフクリーニング性」と訂正する。
- (5) 明細書第7頁第9～10行の「四塩化炭素」を「四塩化炭素溶液」と訂正する。
- (6) 明細書第7頁第18行の「フラシュー濃縮」を「フラッシャー濃縮」と訂正する。

## RECOVERY OF CHLOROSULFONATED POLYOLEFIN

Publication number: JP61130307

Publication date: 1986-06-18

**Inventor:** TAKEDA TERUO; YAMADA MITSUNORI

Applicant: DENKI KAGAKU KOGYO KK

**Classification:**

- international: C08F8/00; C08F8/38; C08F8/00; (IPC1-7): C08F8/38

- european:

**Application number:** JP19840252012 19841130

Priority number(s): JP19840252012 19841130

**Report a data error here**

## Abstract of JP61130307

**PURPOSE:** To obtain a polymer low in a residual solvent content, by feeding a chlorosulfonated polyolefin solution containing a powdered inorganic compound to an extruder having a function of devolatilization.

**CONSTITUTION:** At least 0.005pt.wt., per 100pts.wt. polymer, powdered inorganic compound (e.g., TiO<sub>2</sub>) comprising 100-mesh or smaller is added to a solution comprising a chlorosulfonated polyolefin and a volatile organic solvent (e.g., CCl<sub>4</sub>), and the mixture is fed from a feed tank 5 through a pump 6 to an extruder 1 having a function of devolatilization and kneaded with heating, while the solvent is being volatilized from vents 7-9 to recover the polymer. In this way, a solid rubber is obtained.

